

## POSITIVE TYPE PHOTORESISTIVE COMPOSITION

**Patent number:** JP2001083705  
**Publication date:** 2001-03-30  
**Inventor:** INOUE TOMOAKI; TAKADA MASAKAZU  
**Applicant:** MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
**Classification:**  
- **international:** G03F7/039; H01L21/027  
- **european:**  
**Application number:** JP19990260986 19990914  
**Priority number(s):** JP19990260986 19990914

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2001083705

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably give a clear image with a developing solution in a wide pH range and to ensure good printing resistance by forming a recording layer containing a polymer soluble in an alkaline developing solution, a specified near IR absorbing dye and a specified triarylphosphonium salt compound on a substrate. **SOLUTION:** The positive type photosensitive composition has a recording layer containing at least a polymer soluble in an alkaline developing solution, a cyanine dye of formula I as a near IR absorbing dye and a triarylphosphonium salt compound of formula II on a substrate. In the formula I, R1 is H, alkyl or the like, R2 and R3 are each alkyl, alkoxyalkyl or the like, R4 and R5 are each H, halogen or the like, Z1 is a divalent hydrocarbon residue forming a cyclohexene ring or the like, X1 and X2 are each S or the like and Y1 is a counter anion of the dye. In the formula II, Ar is aryl, R6 is alkyl or the like and Y2 is a counter anion.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-83705

(P2001-83705A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト*(参考)
G 0 3 F	7/039	5 0 1	C 0 3 F 7/039 5 0 1 2 H 0 2 5
	7/004	5 0 5	7/004 5 0 5 2 H 0 9 6
	7/023	5 1 1	7/023 5 1 1
	7/029		7/029
	7/32		7/32

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-260986

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(22)出願日 平成11年9月14日(1999.9.14)

(72)発明者 井上 智明

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 高田 昌和

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA12 AB03 AC08 AD03

BE07 CB29 CB52 CC20 FA03

FA17

2H096 AA07 AA08 BA09 BA16 BA20

EA04 GA08

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

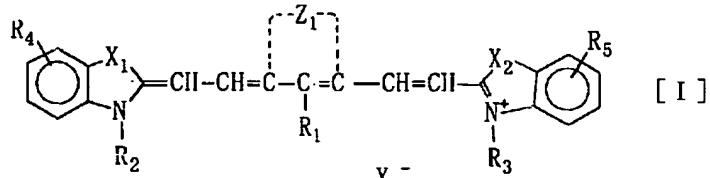
(57)【要約】

【課題】広いpH範囲の現像液に対して安定に鮮明な画像を与え、且つ、耐刷性に優れたポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】トリアリールホスホニウム塩化合物と、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと、近赤外線吸収染料であるシアニン染料を含有する記録層を有するポジ型の感光性組成物。

## 【特許請求の範囲】

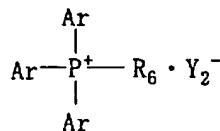
【請求項1】 支持体上に少なくとも、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと下記一般式〔I〕で示される近赤外線吸収染料を含有する記録層を有する感光性組成物



〔一般式〔I〕において、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、あるいはスルホアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成しても良い。Z<sub>1</sub>は染料骨格の炭素原子上の置換基であって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は硫黄原子、あるいは置換基を有してもよいメチレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y<sub>1</sub><sup>-</sup>は染料のカウンターアニオンを表すが、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が、共にスルホアルキル基の場合は、染料自体が中性分子となるため、不要である。〕

において、該記録層に下記一般式〔II〕で示されるトリアリールホスホニウム塩化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

## 【化1】



基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は硫黄原子、あるいは置換基を有してもよいメチレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y<sub>1</sub><sup>-</sup>は染料のカウンターアニオンを表すが、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が、共にスルホアルキル基の場合は、染料自体が中性分子となるため、不要である。〕

## 【化2】

〔一般式〔II〕において、Arはアリール基を表し、R<sub>6</sub>はアルキル基、アルケニル基、アリール基、あるいはアラルキル基を表し、Y<sub>2</sub><sup>-</sup>はカウンターアニオンを表す。〕

【請求項2】 少なくともアルカリ性現像液に可溶性のポリマーが、ノボラック樹脂であることを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は近赤外線領域に高感度を有する感光性組成物に関するものであり、特にコンピューター等のデジタル信号から近赤外線レーザーを用いて直接製版できる、ダイレクト製版可能なポジ型感光性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポジ型印刷版は、通常、支持体上に感光性塗膜を塗布した形態を有しており、その感光性塗膜を適切な輻射線で露光後現像剤で処理する際に、輻射線被露光塗膜の現像剤への溶解性が、輻射線未露光部の溶解性よりも向上することによって画像形成、製版されるタイプの印刷版である。製版後残っている画像領域（輻射線未露光部）は、インク受容性もしくは疎水性であり、塗膜が溶出除去された領域（輻射線被露光部）は、親水性の支持体あるいは感光性塗膜と支持体の中間に親水性層を設けることによって水受容性もしくは親水性であ

る。ポジ型平版PS版の分野では、このような機能を持つ感光性塗膜として、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸誘導体とフェノール樹脂を組み合わせて用いる技術が、例えば特公昭37-3627号公報、同37-1954号公報、同43-28406号公報、同45-9610号公報等に開示されている。しかし、これらの文献に記載の輻射線は、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸誘導体の有する紫外線領域の吸収波長に対応した紫外線であって、その文献記載の塗膜は近赤外線領域の輻射線に対する感光性を有していないことは自明の事実である。

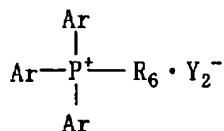
【0003】一方、近年のレーザーの発展はめざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する高出力かつ小型の半導体レーザーあるいは固体レーザーが容易に入手できるようになった。これらのレーザーを記録光源として用いることにより、コンピューター等のデジタルデータからの高解像度直接製版が可能となるため、レーザーによるヒートモード製版材料の研究開発が活発になってきた。例えば、特許第2577718号公報には、フェノール樹脂、熱分解性のオニウム塩、および近赤外線吸収染料を組み合わせた技術が開示されており、また、特開平7-20629号公報、同9-138500号公報、同9-185160号公報、同9-211863号公報等には、フェノール樹脂、潜伏性ブレンステッド酸、および近赤外線吸収染料を組み合

わせた技術が開示されている。これらの文献に記載の材料の種類、分子量、配合比を適切にコントロールする事により、ポジ型あるいはネガ型の赤外線感光性印刷版を得ることができる。

【0004】さらに、親水性基を含有する樹脂、特定の構造を有するチオピリリウム塩あるいは金属キレート化合物あるいはホウ素塩、赤外線吸収染料を組み合わせたポジ型感光性組成物に関する技術が、特開平10-3165号公報、同平10-153863号公報に開示されている。これらの技術では、(樹脂)と(赤外線吸収染料)と(特定の構造のチオピリリウム塩あるいは金属キレート化合物あるいはホウ素塩)の3成分を混合することにより、アルカリ性処理液に難溶性の凝集体を形成し、赤外レーザー照射によって発生する熱の $\text{o}_n/\text{o}_f$ による凝集体の分解を誘起させ、アルカリ性処理液によるレーザー照射部分の溶出によって画像形成がなされる。同様に、樹脂と赤外線吸収染料に樹脂の溶解を抑制する成分を加える技術としては、WO97/39894号に開示されたイミダゾリン化合物、キノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ビリジニウム化合物等を用いた例や特開平10-268512号公報に開示されたスルホン酸エステル類、リン酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類等を用いた例、等が挙げられる。

【0005】しかし、これらの技術はレーザー感度が低く、また、赤外レーザーの照射部分(露光部)と未照射部分(未露光部)でのアルカリ性処理液に対する溶解度差が小さいため、鮮明な画像を形成する点で問題があった。

#### 【0006】



【0010】一般式【II】において、Arはアリール基を表し、R<sub>6</sub>はアルキル基、アルケニル基、アリール基、あるいはアラルキル基を表し、Y<sub>2</sub><sup>-</sup>はカウンターアニオンを表す。

【0011】Arの具体例としてはフェニル基等が挙げられる。これは置換基を有していてもよい。R<sub>6</sub>の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-アミル基、n-ヘキシル基、シクロプロビル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、近赤外線を放射する半導体レーザーを用いて記録する事により、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、広いpH範囲の現像液に対し安定に鮮明な画像を与える、且つ、印刷時の耐刷性が良好なポジ型感光性組成物を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、支持体上に少なくとも、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと、特定の構造を有する近赤外線吸収染料であるシアニン染料と、トリアリールホスホニウム塩化合物とを含有する記録層を有する近赤外線感光性組成物を用いることにより達成された。本発明の感光性組成物の作用メカニズムについては、いまだ不明であるが、(ポリマー)と(特定の構造を有する近赤外線吸収染料)と(トリアリールホスホニウム塩化合物)の3成分を均一に混合する事によりアルカリ性処理液に難溶性の凝集体が形成され、さらにこの凝集体が近赤外レーザーの照射を受けて解離する事によって画像形成されるものと推定される。また、熱、紫外線に対して不安定な化合物(熱分解性のスルホニウム塩、ヨードニウム塩等)を使用しないため、明室下での扱いでも安定した性能を有するポジ型感光性組成物が提供できる。

【0008】トリアリールホスホニウム塩化合物は、下記一般式【II】で示される化合物を用いる。また、これらを二種以上組み合わせて用いる事も可能である。

#### 【0009】

#### 【化3】

#### 【II】

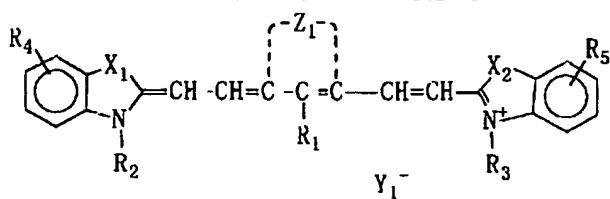
挙げられる。また、これらはさらに置換基を有していてもよい。Y<sub>2</sub><sup>-</sup>の具体例としては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フルオロホウ酸イオン等が挙げられる。

【0012】近赤外線吸収染料としては、シアニン染料として下記一般式【I】で示される化合物を用いる。また、これらを二種以上組み合わせて用いる事も可能である。

#### 【0013】

#### 【化4】

#### 【I】



【0014】一般式【I】において、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、あるいはスルホアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成しても良い。Z<sub>1</sub>は染料骨格の炭素原子上の置換基であって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペントン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は硫黄原子、あるいは置換基を有してもよいメチレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y<sub>1</sub><sup>-</sup>は染料のカウンターアニオンを表すが、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が、共にスルホアルキル基の場合は、染料自体が中性分子となるため、不要である。

【0015】

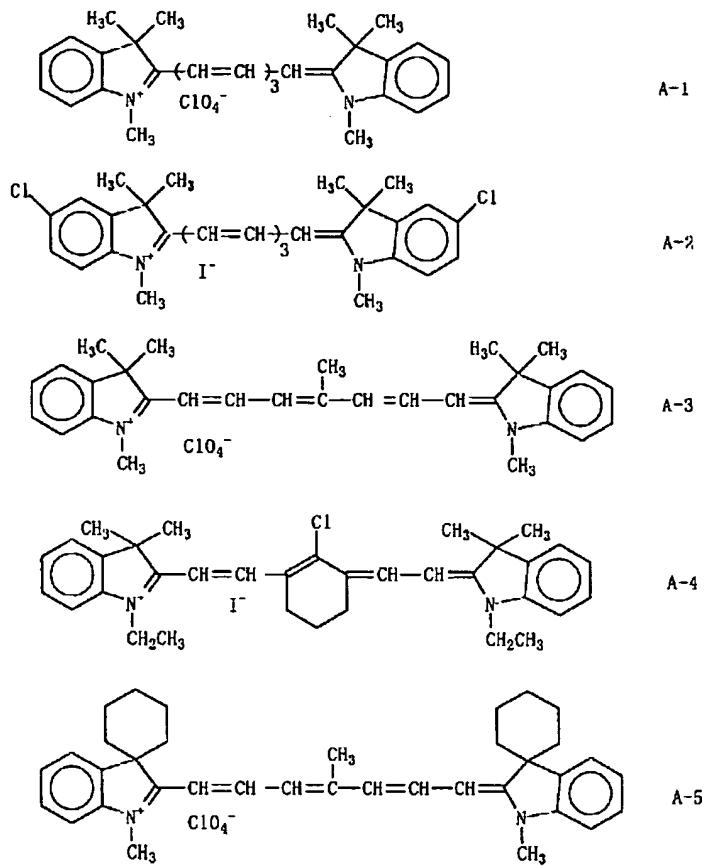
【発明の実施の形態】本発明のポジ型感光性組成物に用いられる、トリアリールホスホニウム塩化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0016】メチルトリフェニルホスホニウムプロミド、メチルトリフェニルホスホニウムヨージド、エチルトリフェニルホスホニウムプロミド、エチルトリフェニルホスホニウムフルオロボレート、n-ブチルトリフェニルホスホニウムフルオロボレート、n-アミルトリフェニルホスホニウムプロミド、n-ヘキシルトリフェニルホスホニウムプロミド、シクロプロピルトリフェニルホスホニウムプロミド、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、アセトニルトリフェニルホスホニウムクロリド、プロモメチルトリフェニルホスホニウムプロミド、クロロメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、3-ブロモプロピルトリフェニルホスホニウムプロミド、(2-ジメチルアミノエチル)トリフェニルホスホニウムプロミド、(2-モルフォリノエチル)トリフェニルホスホニウムプロミド、メチルトリス(4-クロロフェニル)ホスホニウムヨージド、エチルトリス(3-クロロフェニル)ホスホニウムヨージド、ビニルトリフェニルホスホニウムプロミド、アリルトリフェニルホスホニウムプロミド、アリルトリフェニルホスホニウムクロリド、シンナミルトリフェニルホスホニウムプロミド、テトラフェニルホスホニウムプロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムプロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、4-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、4-エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムプロミド、等。

【0017】次に、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる、一般式【I】で示される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

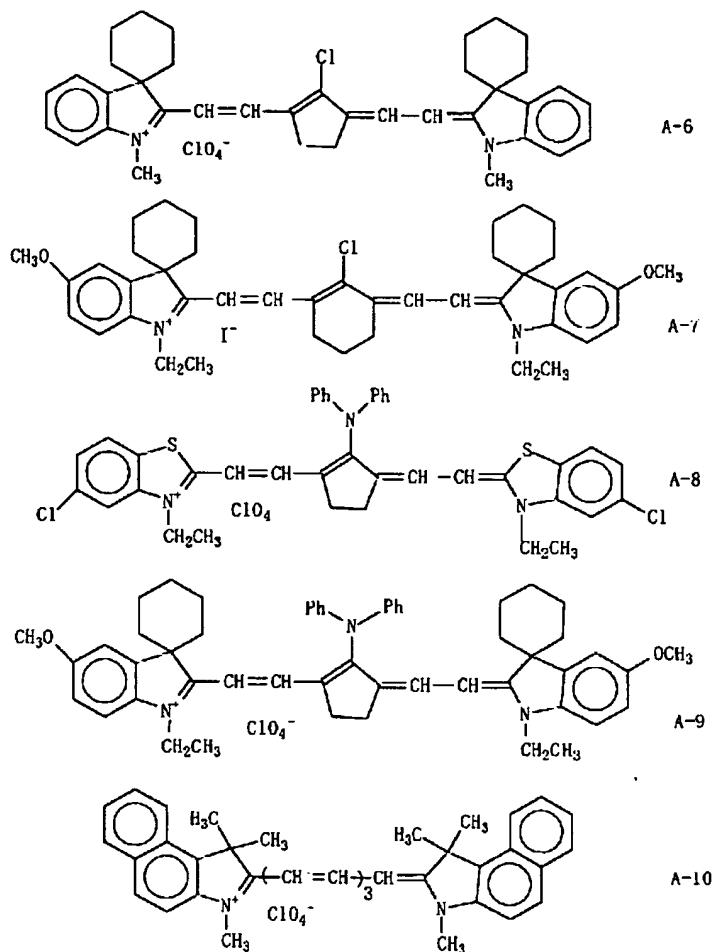
【0018】

【化5】



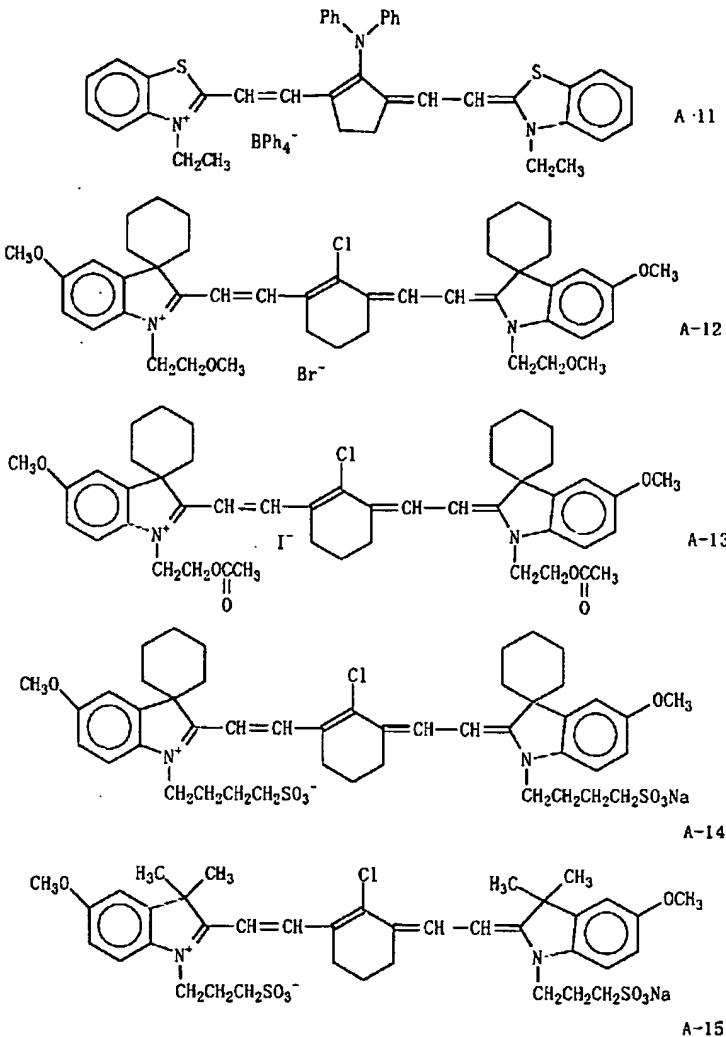
【0019】

【化6】



【0020】

【化7】



【0021】本発明のポジ型感光性組成物に用いられる、少なくともアルカリ性現像液に可溶性のポリマーとしては、フェノール樹脂が好ましく、より具体的にはノボラック樹脂、レゾール樹脂、またはポリビニルフェノール樹脂が好ましい。

【0022】ノボラック樹脂としては、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、t-ブチルフェノール、1-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも一種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類と重縮合させた物が挙げられる。ノボラック樹脂の分子量に関しては、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチレン換算重量平均分子量( $M_w$ )が、1000~15000の物が好ましく、さらにその中でも1500~10000の物が特に好ましい。

【0023】レゾール樹脂としては、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノ

ルA、t-ブチルフェノール、1-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも一種を塩基性触媒下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類と重縮合させた物が挙げられる。レゾール樹脂の分子量に関しては、GPC測定による $M_w$ が、1000~5000の物が好ましく、さらにその中でも1500~3000の物が特に好ましい。また、レゾール樹脂の性状としては、室温下で固体の物がポジ型感光性組成物の経時保存安定性を保持するために好ましい。

【0024】ポリビニルフェノール樹脂としては、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(m-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独または2種類以上の共重合体が挙げられる。また、t-ブキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などでポリビニルフェノール類の一部のヒドロキシ基を保護した樹脂でも良い。ポリビニルフェノール樹脂の $M_w$ は、好ましくは1000~10000、中でも特に好ましくは1500~50000の物が

用いられる。

【0025】上記の樹脂のうち、中でもノボラック樹脂がポジ型感光性組成物の経時保存安定性と、生じる画像の機械的強度を保持するために特に好ましい。

【0026】本発明のポジ型感光性組成物における、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーの使用割合は、該組成物の全固形分に対して通常40重量%から95重量%であり、好ましくは60重量%から90%重量である。

【0027】本発明のポジ型感光性組成物におけるトリフェニルホスホニウム系化合物の使用割合は、材料の全固形分に対して通常0.5重量%から30重量%であり、好ましくは1重量%から10重量%である。使用量が多すぎる場合は、アルカリ性現像液に対する非画像部（レーザー照射部分）の溶出性が低下し、使用量が少なすぎるとアルカリ性現像液への画像部（レーザー非照射部分）の溶出抵抗性が悪くなる。

【0028】近赤外線吸収染料については、一般式[I]で示される化合物と併せて、波長700nmから1200nmに吸収極大を有する市販の染料または顔料を使用することができる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、スクワリリウム染料、アミニウム染料、ジインモニウム染料、金属チオラート錯体、チオピリリウム塩、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、カーボンブラック等が挙げられる。その中、溶剤に可溶性のフタロシアニン染料、アミニウム染料、ジインモニウム染料が、画像の機械的強度を低下させない点と、アルカリ性現像液に対する非画像部分（レーザー照射部分）の溶出性を低下させない点から特に好ましい。

【0029】溶剤可溶性フタロシアニン染料の具体例としては、EXcolor IR-1、EXcolor IR-3（日本触媒製）等が挙げられる。アミニウム染料の具体例としては、IRG002、IRG003（日本化薬製）等が挙げられる。ジインモニウム染料の具体例としては、IRG022、IRG023（日本化薬製）等が挙げられる。

【0030】本発明のポジ型感光性組成物中には、現像処理に対する安定性を高めるために、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤を添加することができる。これらの界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05から15重量%が好ましく、の中でも0.1から5重量%が特に好ましい。

【0031】本発明のポジ型感光性組成物は、構成成分を適当な溶剤に溶解して調製した塗液を、支持体上に塗布することによって製造できる。ここで使用する溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、

1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、THF、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシド、水等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。塗液の固形分濃度は、好ましくは1～50重量%である。また、塗布乾燥後に得られる支持体上の塗布量は、0.5～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布方法としては、バーコーター塗布、スピナー塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げができる。

【0032】本発明に使用される適切な支持体としては、紙、ポリエチレン等のプラスチックがラミネートされた紙、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、酢酸セルロース等のプラスチックフィルム、金属が蒸着されたプラスチック等が挙げられる。本発明に用いられる支持体として好ましい物は、ポリエスチルフィルム、あるいはアルミニウム板であり、その中でもアルミニウム板は寸法安定性が良く、比較的安価であるので特に好ましい。アルミニウム板の厚みは、0.1～1mmが好ましく、その中でも0.2～0.4mmが特に好ましい。

【0033】アルミニウム板は、印刷版の分野で公知の技術により、脱脂処理、粗面化処理、陽極酸化処理を施した物を用いることが好ましい。陽極酸化処理を施したアルミニウム表面は必要に応じてケイ酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、ポリビニルスルホン酸等を用いて親水化処理を施しても良い。

【0034】本発明のポジ型感光性組成物は、必要に応じて支持体上に下塗層を設ける事ができる。下塗層成分としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリシン、β-アラニン、トリエタノールアミンの塩酸塩等が挙げられるが、これらのうちの複数の物を適宜混合して用いても良い。下塗層の塗布量は2～200mg/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0035】本発明のポジ型感光性組成物を用いて平版印刷用版材を作製することができる。この版材は、波長700～900nmの近赤外線を放射する半導体レーザーによって画像露光される。その中でも特に、出力50mW以上の高出力の半導体レーザーを用いてレーザーヒ

ートモードで記録することが好ましい。本発明においては、レーザー露光の後直ちに現像処理を行うことができ、レーザー露光と現像処理の間の加熱処理工程等、現像前処理工程は何ら必要がない。

【0036】レーザー露光後、版材はアルカリ性現像液で現像処理される。現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等の有機アルカリ剤も用いることができる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いる事ができる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましいものは、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属のケイ酸塩の水溶液である。

【0037】また、現像液には現像速度のコントロールや現像カスの分散や印刷版画像部のインキ親和性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。また、現像液に必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等の有機還元剤、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の無機還元剤、消泡剤、硬水軟化用キレート剤等を添加することができる。

【0038】現像液で処理された印刷版は、水洗水、  
処方1

m-クレゾールノボラック樹脂 (BRM565; Mw=2500~3500、昭和高分子製)	
20%メタノール溶液	50部
例示化合物 A-4	5%メタノール固体分散液 40部
エチルトリフェニルボスホニウムプロミド	2. 5%メタノール溶液 1.0部

【0043】このように濃度の異なる現像液で処理した2種類の平版印刷版を、オフセット印刷機（リョウビ（株）製3200MCD）に装着し、15万枚まで印刷を行ったところ、いずれの印刷版についても、非画像部汚れのない印刷画質に優れた印刷物が得られた。

【0044】実施例2~6

実施例1の処方1に従って、例示化合物とトリアリールホスホニウム塩化合物を種々変化させて近赤外線感光性

面活性剤を含むリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明のポジ型感光性組成物を印刷版として使用する場合、これらの処理を種々組み合わせて処理した後、オフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0039】

【実施例】以下で、実施例により、さらに詳細に本発明の効果を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例中の「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0040】（アルミニウム板の作製）厚さ0.30mmのアルミニウム版（材質1050）を、5%の水酸化ナトリウム水溶液中での脱脂処理（40°Cで10秒間）、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中での電解エッチング（25°C、電流密度40A/dm<sup>2</sup>で30秒間）、5%水酸化ナトリウム水溶液中でのデスマット処理（30°Cで10秒間）、次いで20%硫酸水溶液中での陽極酸化処理（20°C、電流密度5A/dm<sup>2</sup>で1分間）を行って平版印刷版用支持体のアルミニウム版を作製した。

#### 【0041】実施例1

下記の処方1に基づいた感光液をアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、90°Cで20分間乾燥させ、乾燥塗布量1.3g/m<sup>2</sup>の近赤外線感光性組成物を得た。これを回転ドラムに取り付け、830nmの半導体レーザー（出力500mW）をレンズで20μmのビーム径に絞って走査露光を行った。露光済み感光性組成物を、10%メタケイ酸ナトリウム水溶液、または12.5%メタケイ酸ナトリウム水溶液を用いて25°C、30秒間現像処理した。その結果、どちらのメタケイ酸ナトリウム水溶液についても鮮明な画像が得られた。

#### 【0042】

##### 【表1】

組成物を作製した。そして、実施例1と同様に半導体レーザーによる走査露光を行った。露光済み感光性組成物を実施例1と同様に2種類の現像液で処理したところ、いずれの現像液についても鮮明な画像を得ることができた。このようにして得られた2種類の平版印刷版を、オフセット印刷機（リョウビ（株）製3200MCD）により、15万枚まで印刷を行って比較したところ、いずれの印刷版についても非画像部汚れのない印刷画質に優

れた印刷物が得られた。  
【0045】

【表2】

	化合物 [I]	トリアリールホスホニウム塩化合物 [II]
実施例2	A-1	n-ヘキシルトリフェニルホスホニウムプロミド
実施例3	A-4	アリルトリフェニルホスホニウムクロリド
実施例4	A-4	テトラフェニルホスホニウムプロミド
実施例5	A-8	ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド
実施例6	A-9	n-ブチルトリフェニルホスホニウムプロミド

【0046】実施例7  
印刷版用アルミニウム板に下記処方2で示される下塗液をワイヤーバーを用いて塗布し、80°Cで30秒間乾燥した。塗布量は10mg/m<sup>2</sup>であった。次に、下記処方3で示される感光液をワイヤーバーで塗布し、90°Cで20分間乾燥させ、乾燥塗布量1.7g/m<sup>2</sup>の近赤外線感光性組成物を得た。これを実施例1と同様に半導体レーザーによる走査露光を行った。露光済み感光性組成物を実施例1と同様に2種類の現像液で処理したところ、いずれの現像液についても鮮明な画像を得ることができた。このようにして得られた2種類の平版印刷版を、オフセット印刷機（リョウビ（株）製3200MC-D）により、15万枚まで印刷を行って比較したところ、いずれの印刷版についても非画像部汚れない印刷

## 処方3

画質に優れた印刷物が得られた。

【0047】

【表3】

## 処方2

β-アラニン	0.1部
フェニルホスホン酸	0.05部
メタノール	40部
水	60部

【0048】

【表4】

m-クレゾールノボラック樹脂 (PR51767; Mw=4800、住友ペークライト製)	20%メタノール溶液	50部
例示化合物 A-13	5%メタノール固体分散液	20部
ベンジルトリフェニルホスホニウムプロミド	5%メタノール溶液	5部

【0049】比較例1

印刷版用アルミニウム板に、下記処方4で示される感光液をワイヤーバーで塗布し、90°Cで20分間乾燥させ、乾燥塗布量1.3g/m<sup>2</sup>の近赤外線感光性組成物を得た。これを実施例1と同様に半導体レーザーによる走査露光を行った。露光済み感光性組成物を実施例1と同様に2種類の現像液で25°C、30秒間処理した。その結果、12.5%メタケイ酸ナトリウム水溶液で処理

したものは、露光部、非露光部ともに溶出してしまい、印刷版として機能する版を得ることができなかった。また、10%メタケイ酸ナトリウム水溶液で処理したものについては、何とか印刷版は得られたが、画像濃度が薄く良好な印刷版とは言えなかった。

【0050】

【表5】

## 処方4

m-クレゾールノボラック樹脂 (BRM565; Mw=2500~3500、昭和高分子製)	
例示化合物 A-4	20%メタノール溶液 50部 5%メタノール固体分散液 40部

## 【0051】比較例2

印刷版用アルミニウム板に、下記処方4で示される感光液をワイヤーバーで塗布し、90°Cで20分間乾燥させ、乾燥塗布量1.3g/m<sup>2</sup>の近赤外線感光性組成物を得た。これを実施例1と同様に半導体レーザーによる走査露光を行った。露光済み感光性組成物を実施例1と同様に2種類の現像液で25°C、30秒間処理した。そ

の結果、10%メタケイ酸ナトリウム水溶液で処理したものについては良好な印刷版が得られたが、12.5%メタケイ酸ナトリウム水溶液で処理したものは、露光部、非露光部ともに溶出してしまい、印刷版として機能する版を得ることができなかった。

## 【0052】

【表6】

## 処方5

m-クレゾールノボラック樹脂 (BRM565; Mw=2500~3500、昭和高分子製)	
例示化合物 A-4	20%メタノール溶液 10部
クレゾール系レゾール樹脂 (BSK316; Mw=2400、昭和高分子製)	
トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート	20%n-ブタノール溶液 40部
	10%メタノール固体分散液 40部
	5%メタノール溶液 30部

## 【0053】

【発明の効果】トリアリールホスホニウム塩化合物と、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと、近赤外線吸収染料であるシアニン染料を含有する記録層を有する感光

性組成物を用いることにより、より高pHの現像液でも現像可能であり、したがって、より広いpH領域の現像液に対し安定に耐刷性に優れた印刷版を得ることができるポジ型感光性組成物の版材を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.7

H01L 21/027

識別記号

F I

H01L 21/30

(参考)

502R